

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-281762
(P2000-281762A)

(43)公開日 平成12年10月10日 (2000.10.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコト [*] (参考)
C 0 8 G 61/10		C 0 8 G 61/10	
G 0 3 F 7/022		G 0 3 F 7/022	
7/023	5 1 1	7/023	5 1 1
7/40	5 2 1	7/40	5 2 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数21 O.L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2000-68255(P2000-68255)

(22)出願日 平成12年3月13日 (2000.3.13)

(31)優先権主張番号 09/267054

(32)優先日 平成11年3月12日 (1999.3.12)

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 596156668

シップレーカンパニー エル エル シー
S h i p l e y C o m p a n y, L.
L. C.

アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州
マルボロ フォレスト・ストリート455

(72)発明者 アンソニー・ザムピニ

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01581,
ウエストボロ, ウェイサイド・ドライブ・
43

(74)代理人 100073139

弁理士 千田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 新規フェノール樹脂および当該樹脂を含むフォトレジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 新規フェノール樹脂および当該樹脂を含むフォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 光活性成分、およびメチロールフェノール化合物を酸の存在下で反応させ、プレポリマーを製造し、さらに前記プレポリマーを1以上のフェノール化合物と反応させることを含む工程から得られる樹脂を含むフォトレジスト組成物が開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メチロールフェノール化合物を酸の存在下で反応させ、プレポリマーを製造し、さらに前記プレポリマーを1以上のフェノール化合物と反応させることを含む工程から得られる樹脂、および光活性成分を含むフォトレジスト組成物。

【請求項2】 メチロールフェノール化合物がアルデヒドの非存在下で反応される請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項3】 メチロールフェノール化合物が酸の存在下、さらなる溶媒の存在下で反応される請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項4】 さらなる溶媒がエーテル、アルコール、アルコールエーテル、アルキルカルボン酸、ニトリル置換溶媒、ニトロー置換溶媒、ハログン置換溶媒、もしくは水、またはこれらの混合物である請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項5】 メチロールフェノール化合物が室温より高い温度で反応される請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項6】 メチロールフェノール化合物が約35℃～約130℃で反応される請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項7】 メチロールフェノール化合物が少なくとも約10分の間、昇温下で反応される請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項8】 メチロールフェノール化合物がビス(ヒドロキシメチル)フェノールである請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項9】 プレポリマーが、メチロールフェノール化合物のエーテルまたはメチロールフェノール化合物のダイマー、トリマーもしくはテトラマー、の2以上の混合物である請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項10】 プレポリマーが、1000より小さい分子量をそれぞれ有する化合物の混合物を含む請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項11】 組成物がポジ型であり、ナフトキノンジアジド光活性成分を含む請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項12】 組成物が製造後少なくとも6月より長い間、粒子形成による濁りを示さない請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項13】 a) メチロールフェノール化合物を酸の存在下で反応させ、プレポリマーを製造し、プレポリマーを1以上の追加のフェノール化合物と反応させ、フェノール樹脂を製造し、フェノール樹脂を光活性化合物と混合してフォトレジスト組成物を製造し；

b) フォトレジスト組成物の被覆層を基体にアプライし；さらに

c) フォトレジスト被覆層をパターン付けされた活性化

放射線に露光し、露光されたフォトレジスト被覆層を現像し、フォトレジストリーフィメージを製造することを含む、工業製品を製造する方法。

【請求項14】 現像によって露出された基体領域がエッチングまたはメッキされる請求項13記載の方法。

【請求項15】 基体がマイクロエレクトロニックウェーハーである請求項13記載の方法。

【請求項16】 フォトレジスト被覆層が約365nmまたは約436nmの波長を有する放射線で露光される請求項13記載の方法。

【請求項17】 メチロールフェノール化合物がアルデヒドの非存在下で反応される請求項13記載の方法。

【請求項18】 メチロールフェノール化合物がアルコール、エーテル、カルボン酸または水の存在下で酸と反応される請求項13記載の方法。

【請求項19】 ヒドロキシアルキルフェノール化合物を酸の存在下で反応させ、プレポリマーを製造し、プレポリマーを1以上の追加のフェノール化合物と反応させ、フェノール樹脂を製造することを含むフェノールポリマーを製造する方法。

【請求項20】 ヒドロキシアルキルがメチロールフェノール化合物であり、溶媒の存在下で酸と反応される請求項19記載の方法。

【請求項21】 ヒドロキシアルキルフェノール化合物を酸の存在下で反応させ、プレポリマーを製造し、プレポリマーを1以上の他のフェノール化合物と反応させることを含む工程により得られる樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は新規フェノール樹脂、前記樹脂の合成法、および前記樹脂を含むフォトレジスト組成物に関する。

【0002】 フォトレジストはイメージを基体に写すために用いられる感光性膜である。フォトレジストの被覆層は基体上に形成され、次いで、フォトレジスト層はパターン付けられた活性化放射線 (patterned activating radiation) で露光される。活性化放射線での露光は、フォトレジスト被覆の光誘起された化学転化を提供し、それにより所望のパターンをフォトレジストで被覆された基板へ写す。露光に続いて、フォトレジストは現像され、基体の選択的な加工を可能にするレリーフイメージ (relief image) を提供する。概して、フォトレジストの使用は、例えば、Deforest, Photore sist Materials and Processes, McGraw Hill Book Company, New York, ch. 2, 1975、および、MoreauによるSemiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials, Plenum Press, New Yorkに記載されている。

【0003】機能的特性を改良するためにフォトレジスト組成物の構成の変更する様々な試みがなされている。他の文献においては、フォトレジスト組成物における使用のための様々な樹脂が報告されている。例えば、米国特許第5235022号および第5234795号を参照。特に有用な樹脂は、発明者がZampiniで、Shipley Companyに譲渡された米国特許第5130410号；第5238776号；第5529880号；および第5589553号に開示されている。

【0004】公知のフォトレジストは、多くの現存する商業的用途に充分な解像度およびサイズを有する造作を提供することができる。しかし、多くの他の適用のために、向上された特性を提供することができる新たなフォトレジストについての必要性が存在している。

【0005】他のものの中には、現在のレジストのいくつかは長期に渡る貯蔵で溶液中に残存せず、代わりに粒子を沈殿させる。典型的に、貯蔵安定性はフォトレジストにとって非常に重要である。概して、フォトレジスト製造の後、レジストはデバイス製造業者によって使用される前に数ヶ月以上の間貯蔵される。貯蔵の間の粒子形成は、概して、レジストのリソグラフィック性能を低下させる、または本質的にレジスト組成物を役立たなくする。

【0006】発明者らは、フォトレジスト組成物中に使用された場合に、優れたリソグラフの結果を提供することができる新規なレジストを見出した。発明者らは、これらの樹脂が、例えば、長期の貯蔵時間にわたり、溶液の濁りまたは粒子の形成がないことによって示される様な、顕著に向上された貯蔵安定性を提供することができることも見出した。よって、本発明はこれら新規な樹脂（明細書中で「本発明の樹脂」とも呼ばれる）、および光活性成分と1以上の本発明の樹脂を含むフォトレジスト組成物を提供する。

【0007】1の態様においては、本発明の樹脂は、ヒドロキシルメチル置換基（例えば、 HOCH_2- ）を含むフェノール（そのようなフェノールは本明細書においてメチロールフェノール化合物とも呼ばれる）の反応生成物である試薬の使用によって特徴づけられる。メチロールフェノール化合物は室温より高い温度で、および／または酸の存在下で、好ましくは、アルコール、低級（例えば、 C_1-s ）脂肪族カルボン酸（例えば、酢酸）（これは、前処理反応のための主な酸の他に存在する）、エーテルまたはこれらの混合物のような好適な溶媒の存在下で好適に反応される。生じる反応生成物は好適にはオリゴマーの混合物であり、特にクレゾールレゾールの混合物である。好ましくは、2以上のメチロール基を有するフェノールが反応される。好ましくは、前処理工程の間、アルデヒドは反応されない。

【0008】そのような熱／酸前処理の後、次いで、反応生成物は1以上の反応性フェノールと、好ましくはア

ルデヒド含有化合物の非存在下で反応され、本発明の樹脂を提供する。反応性フェノールは、好適には、メチロールフェノール化合物および他のフェノール化合物のような他の反応性化合物を含むことができる。アルデヒドが反応され、第1の樹脂を形成することもできるが、本発明の好ましい態様においては、アルデヒドは使用されない。樹脂を形成する反応は、酸の存在下で好適に行われる。

【0009】本発明の樹脂の好ましい光活性成分として10は、ナフトキノンエステル基を有するフェノール樹脂またはオリゴマーを包含する、ジアゾナフトキノン化合物を含む。本発明のフォトレジストは、特にI線（365 nm）照射でのイメージングに有用である。

【0010】本発明は、各ラインが本質的に垂直のサイドウォール（side wall）および約0.50ミクロン以下、または約0.4ミクロン以下または0.3ミクロン以下のライン幅を有するラインのパターンのような高解像度のレリーフイメージを形成する方法を含む、レリーフイメージを形成する方法も提供する。本発明は20さらに、本発明のフォトレジストおよびレリーフイメージをその上に被覆されたプリント回路板基板のような基体、マイクロエレクトリックウエハー、または液晶ディスプレイもしくは他のフラットパネルディスプレイ基体を含む工業製品を提供する。本発明は、本発明の樹脂の合成方法も含む。本発明の他の態様は後述される。

【0011】上述のように、本発明は、本発明の樹脂を形成する反応の前の、アルキルヒドロキシ置換フェノール化合物（本明細書においてメチロールフェノール化合物とも呼ばれる）の前処理を含む。

【0012】30フォトレジスト溶媒中に配合された本発明の樹脂は、例えば、6か月以上のような長期の貯蔵期間にわたり、溶液の濁りまたは粒子の形成がないこと（肉眼観察による）によって示されるような、顕著に向上された貯蔵安定性を示すことができる事が認められる。例えば、後述の実施例8-13の結果を参照。

【0013】前処理反応において使用されるアルキルヒドロキシフェノール化合物は、好適には、例えば、ヒドロキシベンジルアルコールをはじめとする、任意の多くの化合物ができる、より好ましくは、2,6-40ビス（ヒドロキシメチル）-p-クレゾールおよび他のビスヒドロキシメチルクレゾールのような複数のアルキルヒドロキシを有するフェノールが挙げられる。

【0014】前処理反応は、好ましくは、室温より高い温度で行われ、例えば、約30°C以上、より好ましくは約50°C以上、より好ましくは約50°C～130°Cである。前処理反応は、例えば、HCl、HBr、H₂SO₄のような鉄酸、またはメタンスルホン酸、トリフリックアシッド（triflic acid）のような適当な有機酸などを前処理反応混合物に添加することにより、酸性条件下で好ましく行われる。酸は好適には、比

較的少量または触媒量、例えば、前処理されるメチロールフェノールに対して約1～10重量%より少ない量で用いられることがある。所望の場合には、より高い酸濃度が好適に用いられることがある。

【0015】前処理反応は、概して、例えばプロピレングリコール、2-プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、[ビス(2-メトキシエチル)]エーテルなどのグリコール、グリコールエーテルまたは他のエーテル；n-ブロパノール、n-ブチルアルコール、1, 3-ブロバンジオール、1, 2-ブロバンジオール等のようなアルコールまたはアルコールエーテル；酢酸、プロピオン酸などのような低級（例えば1～約8から10の炭素数）アルキルカルボン酸のようなカルボン酸溶媒；典型的に、アルコールまたは酸のような水と混和性の有機溶媒と組み合わせて使用される水；および、例えば、CHC₁₃などのようなハロゲン置換溶媒、アセトニトリルのようなニトリル置換溶媒、ニトロベンゼンのようなニトロ置換溶媒などのような他の溶媒；のような非妨害性(nointerfering)溶媒中で好適に行われる。溶媒の使用は概して好ましい。アルコールまたはエーテル溶媒がしばしば好ましい。アルコール溶媒は、前処理反応に関与し、前処理反応生成物のヒドロキシメチル部分からベンジルエーテルを形成することによって、オリゴマー性前処理反応生成物の形成を調整することができる。溶媒が実質的に非妨害性であるとは、望まれない方法で溶媒が反応を阻害しないことを意味する。例えば、溶媒は反応において本質的に不活性であるか、またはアルコール溶媒に関して上述されたように、たとえばエーテル基を形成して反応の発生を調整することができる。

【0016】好ましい態様においては、前処理工程は、複数のアルキルヒドロキシ置換基を有するフェノール、使用される場合には酸、および実質的に非妨害性な溶媒以外の他の試薬が存在しない状態で好適に行われる。前処理反応の例については後述の実施例5～7参照。

【0017】本発明の前処理工程のための反応時間は比較的広範囲に変化させることができ、それは熱および酸の条件が用いられるかどうかの部分に依存する。好適な反応時間は容易に実験的に、例えば、前処理反応生成物がさらなる反応において高品質の樹脂を提供するか、または後述の実施例の前処理反応生成物のように標準的な分光的または他の特性の評価によって決定される。後述の実施例は、反応混合物（プロピレングリコールモノメチル溶媒）を20分間還流し、続けてアイスバスで冷却されるような、いくつかの好ましい反応時間も提供する。

【0018】前処理反応生成物は、樹脂を形成するための他のフェノール化合物の添加前に反応溶媒または酸試薬から単離されることを必要としない。すなわち、前処理反応生成物の形成後、好ましくは、その反応生成物の

室温以下（例えば、アイスバス温度）への冷却後、追加のフェノール化合物が前処理反応混合物に添加されることができ、任意に、追加の実質的に非妨害性溶媒および／または酸試薬が添加されることがある。

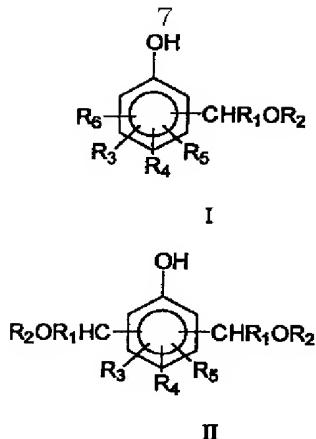
【0019】前処理反応生成物はしばしば、メチロールフェノール化合物のエーテル（例えば、ジメチロールフェノールのベンジルエーテル）および／またはメチロールフェノール化合物のダイマー、トリマー、テトラマーもしくはそれ以上、またはオリゴマーの1以上の混合物である。しばしば、最も大きい分子量の種は約1000以下、より典型的には約500以下のMwを有する。種々の前処理生成物の相対濃度は前処理反応温度、酸濃度、全体の反応混合物濃度および反応時間に依存する。前処理反応生成物は、少なくとも5つの異なる種、または少なくとも10の異なる種、または20までもしくはそれ以上の異なる種の混合物であることができる。オリゴマーの種は典型的にはベンジルエーテルおよび／またはメチレン架橋を介して結合され、メチレン架橋がしばしば優勢である。

【0020】上述のように、前処理反応生成物は種々の他のフェノール化合物および他のモノマーと反応され、本発明の樹脂を提供することができる。例えば、前処理反応生成物は、モノオキシメチルフェノール化合物およびビスオキシメチルフェノール化合物のようなメチロールフェノール化合物をはじめとする種々のフェノール化合物とさらに反応することができ、このことが多くの場合好まれる。前処理反応生成物と反応するいくつかの特に好ましいフェノール化合物としては、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 3-ジメチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、2, 3-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノールなどのような他のフェノール化合物があげられる。

【0021】前処理反応生成物との反応に特に役立つモノオキシメチルフェノール化合物およびビスオキシメチルフェノール化合物としては、次の式によって表される化合物があげられる：

【0022】

40 【化1】

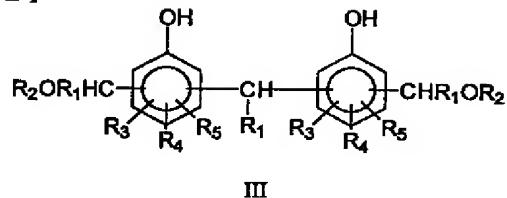


【0023】各式において、R₁は水素、1～約12の炭素原子を有するアルキル基（シクロヘキシルなどのようなシクロアルキルを含む）、フェニルのようなアリール基、または複素環であるが、好ましくはHであり；R₂は水素、1～約12の炭素原子を有するアルキル基またはアシル基であるが、好ましくは水素またはメチルであり；R₃、R₅およびR₆はそれぞれ水素、ハロゲン、1～約12の炭素原子を有するアルキル基（シクロヘキシルのようなシクロアルキルを含む）、1～約4の炭素原子を有するアルコキシ基、フェノキシ基、フェニル、ベンジルなどのようなアリール基またはアリールアルキル基；さらにR₄はR₃およびR₅と同様であり、さらにカルボキシル基であることができる。

【0024】ビスオキシメチルフェノール化合物は反応性が高く、しばしば次の式を有するそのダイマーの形で存在する：

【0025】

【化2】



【0026】式中、R₁からR₅のそれぞれは上述の通りである。

【0027】ビスオキシメチルフェノール化合物はホルムアルデヒドとo-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、フェノール、2-フェニルフェノール、3-フェニルフェノール、4-フェニルフェノール、2,3-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2-エチルフェノール、4-エチルフェノール、2-イソプロピル-5-メチルフェノール、p-ブロピルフェノール、p-ブチルフェノール、p-ノニルフェノール、ブロモフェノール、フルオロフェノール、クロロフェノール、トリメチルシリルフェノール、クロロメチルフェノ

ール、アシルフェノール、p-ヒドロキシベンゾイックアシッド、p-ニトロフェノール、2-シクロペンチルフェノール、4-シクロペンチルフェノール、2-シクロヘキシルフェノール、4-シクロヘキシルフェノール、5-シクロヘキシル-2-メチルフェノール、2-シクロヘキシル-5-メチルフェノールなどとの、塩基の存在下での反応によって形成されることができる。反応を促進する好適な塩基としては、リチウムヒドロキシドおよびナトリウムヒドロキシドのようなアルカリ金属ヒドロキシド、およびテトラメチルアンモニウムヒドロキシドのような金属非含有塩があげられる。。反応混合物中のホルムアルデヒドの濃度は、溶媒および反応条件と一緒にになって、ビスオキシメチルフェノール化合物またはそのダイマーが形成されるかどうかを決定するであろう。

【0028】モノオキシメチルフェノール化合物は、望ましくは、1以上のフェノール反応部位がブロッキング基でブロックされ、ビスオキシメチルフェノール化合物の生成を妨げることを除き、ビスオキシメチルフェノール化合物と同様の方法で製造される。任意の非反応基が適する。好ましいブロッキング基はフェノール環上に置換された、1～8の炭素原子を有するアルキル基であって、メチルが最も好ましい。モノオキシメチルフェノール化合物の形成に適する代表的なフェノールとしては、2,6-ジメチルフェノール、2-メチル-4-イソプロピルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノール、2,3,5,6-テトラメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2-シクロヘキシル-4-メチルフェノール、2-シクロヘキシル-4-メチルフェノール、4-シクロヘキシル-2-メチルフェノールなどがあげられる。モノオキシメチルフェノール化合物を形成するために使用される反応条件および方法は、ビスオキシメチルフェノール化合物を製造するのに使用されるものと実質的に同じである。

【0029】上述の予備形成されたフェノールのオキシメチル基は反応性であり、熱および酸または塩基の存在下で、反応混合物中に存在する他のオキシメチル基、または他の反応性化合物と反応することができる。反応性化合物が、フェノール、クレゾール、ジメチルフェノール、トリメチルフェノール、ナフトール、ビフェノール、フェニルフェノール、ビス(ヒドロキシフェニル)メタン、イソプロピリデンビスフェノール、カテコール、レゾルシノール、チオビフェノールなどのよう、芳香族環中に容易にフリーデルクラフツ反応 (a facile Friedel-Crafts reaction) を行うのに充分な反応性を有する部位を少なくとも2つ含む、他のフェノール物質である場合には、次いで、反応性化合物の予備形成されたビスオキシメチルフェノール化合物との縮合反応により重合を維持し、結

果として所望の交互コポリマーを形成させるであろう。ランダムコポリマーでなく、交互コポリマーの形成の鍵は、反応の間にアルデヒドを存在させないことである。

【0030】上述のビスオキシメチルフェノール化合物およびモノオキシメチルフェノール化合物並びに他の化合物も前処理反応における試薬として使用され、前処理反応生成物を形成することができる。

【0031】本発明に従ってポリマーを製造するために、反応物質、すなわち前処理反応生成物、および使用されるのであれば、ビスオキシメチルフェノール化合物および／またはモノオキシメチルフェノール化合物のような他の試薬が適当な非反応性または非妨害性の溶媒中に溶解され、酸触媒が添加される。上述のように、前処理反応生成物と反応するいくつかの好ましい化合物としては、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,3-トリメチルフェノール等のような他のフェノール化合物を含む。望ましくは、アルデヒドは樹脂の形成の間に存在しない。揮発性反応性フェノール化合物が過剰に使用される場合には、反応混合物に対する溶媒または補助溶媒として機能することもできる。

【0032】ポリマー形成を導く縮合反応は周囲温度より低い温度で、周囲温度で、または周囲温度より高い温度で行われることができる。概して、反応は昇温下で行われることが実際的である。好適な酸触媒が典型的であり、前処理反応において使用されるものと同じ酸であることができるが、前処理工程において使用される酸以外の酸が、より強い酸を含めて、使用されることもできる。好適な酸は、塩酸、硫酸、リン酸のような鉱酸、またはシュウ酸、マレイン酸、ギ酸、トルエンスルホン酸のような有機酸等を含む。特定の場合には、無機触媒が使用されることもできる。好適な無機触媒としては、亜鉛、マンガン、マグネシウム、アルミニウム、チタン、銅、ニッケルおよびコバルトの化合物があげられる。縮合反応の完了後、溶媒および未反応の反応性フェノール化合物が、減圧下、昇温下で揮発によって除去されることができる。反応混合物からポリマーを回収することができる好ましい方法は、ポリマーに対する非溶媒であるが、反応溶媒、触媒および未反応反応物質に対する溶媒である液体へ、ポリマーを沈殿させることである。この沈殿法が使用される場合には、ポリマーは回収され、減圧下で乾燥される。得られるポリマーは実質的に交互コポリマーであり、数平均分子量に対する重量平均分子量は4を超えず、好ましくは3を超えない。他の方法では、沈殿されたポリマーは水非混和性溶媒中に溶解され、水で1回以上洗浄され、有機溶媒（特にフォトレジスト溶媒）が添加され、さらに蒸留で水非混和性溶媒が除去されることができる。

【0033】本発明の樹脂は被覆組成物として、特に、フォトレジスト被覆組成物の配合物のために有用である。上述のように、フォトレジストは当業者に良く知られており、多数の文献中に記載されている。

【0034】本発明のポジ型レジストは本発明の樹脂と感光性成分を含む。感光性成分増感剤は、好適には、o-キノンジアジドスルホン酸およびo-キノンジアジカルボン酸から形成されるエステルおよびアミドである。これらのエステルおよびアミドは当業者に良く知られており、De Forest, supra, pp. 47-55に記載されており、その記載は本明細書の一部として参照される。これらの感光性化合物および当該化合物を製造するのに使用される方法は、文書で充分に開示されており、先行特許である、1953年2月2日に認められたドイツ国特許第865140号、および米国特許第2767092号；第3046110号；第3046112号；第3046119号；第3046121号；第3046122号および第3106465号に開示され、これらの記載は本明細書の一部として参照される。ポジ型フォトレジストの配合物中に使用されているさらなるスルホンアミド増感剤は米国特許第3637384号に開示され、この記載も本明細書の一部として参照される。これらの物質は芳香族スルホニルクロライドの好適なジアジドと適切な樹脂アミンとの反応によって形成される。これらの増感剤の製造方法および当該増感剤の例は、米国特許第2797213号に開示されており、この記載は本明細書の一部として参照される。他のポジ型ジアゾ化合物は特定の目的に使用される。例えば、ディープUV (deep UV) リソグラフィーのためのポジ型フォトレジストとして使用されるジアゾ化合物はCleak et al. によって、Technical Disclosure Bulletin, Volume 24, No. 4, September 1981, IBM Corporation, pp. 1907および1908に記載されるようなMeldrumのジアゾ (Meldrum's diazo) およびそのアナログであり、さらに米国特許第4207107号に示されるようなレーザーイメージングに適するo-キノンジアジド化合物がある。

【0035】ネガ型レジストも提供される。そのようなレジストは本発明の樹脂、およびIwayanagi et al. による、IEEE transaction on electron devices, volume ED-28, No. 11, November, 1981；米国特許第3869292号、第2940853号および2852379号；およびDe Forest, supraに記載されるような芳香族アジドのようなネガ型増感剤を好適に含む。

【0036】本発明のフォトレジストは広範囲の用途に用いられることができる。例えば、本発明のレジスト

11

は、化学エッティングおよび光エングレービング (photo-engraving) プロセスから基体を保護するためのマスクとして用いられることができる。例えば、プリント回路板の製造のための公知の方法において、銅ークラッド基板は本発明のフォトレジスト、好ましくはポジ型レジスト、で被覆され、その被覆は化学線に露光されフォトレジスト被覆中に潜在的な回路イメージを形成し、その被覆は現像液で現像され、レリーフイメージを形成し、化学エッティング剤でエッティングされ、不要の銅が除去されることができ、フォトレジストマスクによって保護された銅が回路パターン中に残される。

【0037】本発明のフォトレジストは半導体、および液晶ディスプレイならびに他のフラットパネルディスプレイの製造に使用されることもできる。プリント回路の製造におけるように、フォトレジストは半導体ウエハーまたはフラットパネルディスプレイ基板の表面上に被覆され、次いで、イメージされ現像される。現像に統いて、マイクロエレクトロニックウエハーまたは他の基板は典型的には、エッティング剤でエッティングされ、フォトレジストの現像により露出されたウエハーの部分は溶解されるがフォトレジストで被覆されたウエハーの部分は保護されることにより、回路パターンが形成される。

【0038】本発明の樹脂を使用するフォトレジストを配合するために、放射線感受性化合物が本発明の樹脂と混合される。使用される放射線感受性化合物は、フォトレジスト組成物中でアルカリ可溶性ポリマーと配合される、光活性化合物として適するものであると知られる任意の様々な放射線感受性化合物であることができ、本明細書で具体的に記載されるものも包含される。本発明に従った好ましい化合物としては、o-キノンジアジドスルホン酸およびo-キノンジアジドカルボン酸から形成されるエステルがあげられる。別の態様では、芳香族アジド化合物が使用されることができる。より好ましい増感剤としてはエステル化されたジアゾナフトキノン化合物を含む。特に好ましい増感剤としては、2, 1, 4-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステルおよび2, 1, 5-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステルを含む。本発明の組成物における増感剤として好適な他のナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとしては、Kosar, Light Sensitive Systems, John Wiley & Sons, 1965, pp. 343~352に開示されており、この記載は本明細書の一部として参照される。

【0039】フォトレジスト組成物中に使用される増感剤の量および当該増感剤の製造方法は公知の方法に従う。この点において、具体的な増感剤および樹脂バインダープレンドに応じて、増感剤は組成物の0.1~5%重量パーセントの範囲で変化させることができる。概して、低分子量の増感剤は少量で使用されるが、構造において、樹脂バインダーと同様のバックボーンを有する高

12

分子量の増感剤は高濃度で使用されることができる。

【0040】本発明のフォトレジストは、好適なフォトレジスト溶媒中で成分を溶解することによって製造される。公知のフォトレジスト溶媒は、例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、およびプロピレンギリコールモノメチルエーテルアセテートのようなエーテルエステル；エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、アニソール、プロピレンギリコールモノメチルエーテルのようなエーテルアルコール；エチルアセテート、ブチルアセテート、およびアミルアセテートのようなカルボキシレート；ブチロラクトンのようなラクトン；シクロヘキサンおよび2-ヘプタノンのような環状ケトン；ジエチルオキシレートおよびジエチルマロネートのような2-塩基酸のカルボキシレート；エチレンギリコールジアセテートおよびプロピレンギリコールジアセテートのようなグリコールのジカルボキシレート；およびエチル-2-ヒドロキシプロピオネート（エチルラクテート）、およびエチル-3-ヒドロキシプロピオネートのようなヒドロキシカルボキシレートを含む。溶媒は単独でまたは互いに混合して使用することができ、さらに構成成分の1以上に対する非溶媒と混合されることもできる。好適なフォトレジスト被覆組成物は50重量%までの固形分、好ましくは20~40%の固形分を含むことができる。

【0041】他の成分がフォトレジスト被覆組成物に添加されることがある。例えば、o-キノンジアジド成分と反応されていない芳香族ノボラック樹脂、公知のノボラック樹脂およびポリビニルフェノールのような他のフェノール樹脂がフォトレジスト被覆組成物に混合されることができる。追加のフェノール樹脂は、光活性成分の総量の0~25倍の量で、好ましくは光活性成分の量の1~15倍の量で、より好ましくは光活性成分の量の1~10倍の量で使用されることができる。性能向上させるために、他の公知のo-ナフトキノンジアジド光活性化合物が組成物に添加されることができる。そのような物質は公知であり、米国特許第3046118号；第3046120号；および第5178986号を含む多くの特許に開示されており、これらの記載は本明細書の一部として参照される。追加の光活性化合物の濃度

40 は、o-キノンジアジドスルホニル基と縮合された芳香族ノボラック樹脂を含めて、フォトレジスト組成物中の樹脂成分の総量の1~30重量%の範囲で、好ましくは2.5~20%の範囲で変化させることができる。フォトレジスト被覆組成物に添加されることがある他の添加剤としては、アクチニック（actinic）およびコントラスト染料、抗光条（anti-striation）剤、可塑剤などを含む。

【0042】好ましい態様の1つでは、本発明の樹脂は樹脂のブレンドの1成分として使用される。例えば、本発明の樹脂とブレンドするのに好適な樹脂は、米国特許

50

第5216111号に開示される芳香族ノボラックを含み、この記載は本明細書の一部として参照される。芳香族ノボラック樹脂は、1以上のフェノールと芳香族アルデヒドの酸で触媒された縮合生成物であり、強有機または鉱酸の存在下で、任意に助触媒としての2価の硫黄化合物の存在下、反応物の縮合によって形成される。このフェノールは、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ナフトール、4, 4'-イソプロピリデンビスフェノールのようなビスフェノールおよびそのようなフェノール類の混合物のようなノボラック樹脂の形成において従来使用されるタイプのものである。好ましいフェノール類はクレゾール類を含み、最も広範囲の溶解性を有するポリマーを生じさせることから、m-クレゾールが最も好ましい。

【0043】芳香族ノボラック樹脂に加え、フォトレジスト組成物における使用に適する他の公知のノボラック樹脂および他のフェノール樹脂が本発明の樹脂と混合されることができる。追加のフェノール樹脂は、本発明の樹脂の量の0~7倍の量で使用されることができる。

【0044】さらに好ましい態様においては、本発明の樹脂は、上述の芳香族ノボラック樹脂のような他の樹脂と組み合わせられることができ、混合物の1成分がo-キノンジアジドスルホニル化合物と縮合された芳香族ノボラック樹脂である混合された光活性化合物と共に使用される。o-キノンジアジドスルホニル化合物と縮合された芳香族ノボラック樹脂を含む光活性化合物は米国特許第5589553号に開示され、この記載は本明細書の一部として参照される。それらは好ましくは、少なくとも1200ダルトンの分子量、より好ましくは1700~3000ダルトンの範囲の分子量、少なくとも85°C、好ましくは約130°C~220°Cのガラス転移温度、1.6~4.0の多分散性(数平均分子量に対する重量平均分子量の比)、および少なくとも200オングストローム/秒、より好ましくは約1200~3500オングストローム/秒の標準の現像液中での溶解速度(エステル化前のポリマー)を有するこれらの樹脂の縮合生成物である。

【0045】芳香族ノボラック樹脂はo-キノンジアジドスルホニル化合物とエステル化され、光活性成分を形成する。好適なo-ナフトキノンジアジド基は1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、2, 1-ナフトキノンジアジド-6-スルホニル基、2, 1-ナフトキノンジアジド-7-スルホニル基、および2, 1-ナフトキノンジアジド-8-スルホニル基を含む。これらの基は単独でまたは混合物として組み合わせて使用することができる。これらの基の中で、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基および1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基が特に好ましい。

【0046】o-キノンジアジドスルホニルハライドとの縮合反応は水混和性、非妨害性または不活性溶媒中で行われる。通常、エステル化される物質およびスルホニルクロライドはアセトンまたはジオキサン中で溶解され、8~25w/w%溶液を形成する。溶液の温度は調節され、トリエチルアミンのような有機塩基の溶液(10~50w/w%)がゆっくりと添加され、反応を進行させる。反応は一定温度で、約0.5~4時間の反応時間の間継続される。通常の反応温度は約20°C~40°C

10 の間で変化させることができる。塩副生成物が沈殿を形成する場合は、沪過され、沪液は塩酸のような鉱酸で中和される。好適には、溶液が沪過され、次いで、水のような非溶媒に添加され、溶媒からエステルを分離する。回収および洗浄後、生成物は減圧下、約30~55°Cで乾燥される。1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホネートが使用される場合には、フォトレジストは330~420nmの範囲内の波長でイメージが形成される。1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホネートが使用される場合には、生成物は望ましくは330~450nmの範囲内の波長でイメージが形成される。この性質の光活性化合物は、相当する低分子量の光活性化合物よりも、より高い濃度で使用されることができ、固形分の約20~45重量%の濃度で存在することができる。

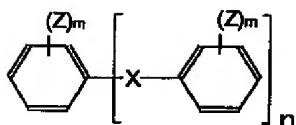
【0047】本発明の樹脂が、芳香族ノボラック樹脂の縮合生成物である光活性化合物と組み合わせて使用される場合、光活性化合物と樹脂バインダーのバックボーンの相溶性のために、光活性化合物はより高濃度で使用されることができる。この例においては、光活性化合物は30全固体分の35~60重量%の量で存在することができる。

【0048】本発明の樹脂は、他のフェノール樹脂の添加の有無、芳香族樹脂のナフトキノンジアジドスルホニルエステル化生成物の有無に拘わらず、他の光活性化合物と共に使用されることもできる。この点では、本発明の交互コポリマーとの使用に適する他の好ましい光活性化合物は、米国特許第5529880号に開示されており、この記載は本明細書の一部として参照され、さらに、前記の他の光活性化合物としてはo-キノンジアジドスルホニル化合物と2~5つのフェノール環および少なくとも4つのヒドロキシル基を有する高分子量フェノールとのエステル化生成物であって、平均で少なくとも50%のフェノール性ヒドロキシル基がo-キノンジアジドスルホニル基でエステル化されているものを含む。

【0049】好ましい多価フェノールは少なくとも2つのフェニル環および少なくとも2つのヒドロキシル基を有する。最も好ましい多価モノメリックフェノール(polyhydroxymonomeric phenols)は次の一般式に従う:

50 【0050】

【化3】



【0051】式中、各Zは独立して同じかまたは異なるものであることができ、それぞれは本質的に水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、およびヒドロキシル基からなる群から選択され、前記Zの少なくとも4つがヒドロキシルであり、好ましくは、各環上に少なくとも1つのヒドロキシル基が存在し；各mは1～5の全ての整数であり；Xは単結合または本質的にCO、S、O、SO₂およびCR₁R₂からなる群から選択され、R₁およびR₂はそれぞれ独立して、水素、ハロゲン、ヒドロキシ、1～6つの炭素原子を有するアルキル、1～6つの炭素原子を有するアルコキシ、およびアリールからなる群から選択され；さらにnは1～4の全ての整数である。上述の式に対応する化合物は公知であり、英國特許第935250号；歐州特許公報第0341608A2号；米国特許第3188210号；第4266000号；第4424270号；第4555469号および第5290656号を含む多くの文献に開示されており、これらの記載は本明細書の一部として参考される。上述の式で示される好適なフェノール類としては、2, 2', 3, 4-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 2' 4'-テトラヒドロキシジフェニルフィド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジナフチルメタン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-2, 2'-メチル-5, 5'-ジ-tert-ブチルジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 6-ビス-(2, 4-ジヒドロキシフェニルチオ)-レゾルシノール、2, 4, 2', 4'-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラブロモジフェニルスルホン、2, 4, 2', 4'-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラブロモビフェニルおよび2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシ-3, 5-ジブロモベンゾフェノンがあげられる。

【0052】他の好ましい多価フェノール類としては4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3-メチルフェノール]、2, 6-ビス(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-3, 4-ジメチルフェノール、2, 6-ビス(2, 4-ジヒドロキシ-3-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、α, α'-ビス(2, 4-ジヒドロキシ-5-エチルベンジル)-4-メチルフェノール、α, α'-ビス(2, 4-ジヒドロキシ-5-エチル)フェニル-2-メチルチオフェン、α, α'-ビス(2, 4-ジヒドロキシ-5-エチル)フェニル-2-

(9) 16

メチル-5-メチルフラン、α, α'-ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 6-トリメチル)フェニル-2-メチルチオフェン、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 5-トリメチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、α, α'-ビス(2, 4-ジヒドロキシ-5-エチル)フェニル-2-メチルフェノール、α, α'-ビス(2, 4-ジヒドロキシ-5-クロロ)フェニル-2-メチルフェノール、α, α'-ビス(3, 4-ジヒドロキシ-6-メチル)フェニル-2-メチルフェノールがあげられる。

【0053】多価フェノールの光活性化合物は上述の物質および方法を用いたエステル化により形成される。上述の全ての参考文献は本明細書内で参照される。次の限定期的実施例は本発明の例示である。

【0054】実施例1-7 本発明の前処理ありまたは前処理なしでの樹脂の合成

実施例1 2, 3-ジメチルフェノール-2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール樹脂の合成(前処理なし)。

還流凝縮器、パドルスターラおよび温度計を備えた2Lの三首丸底フラスコに1Lの2-プロピレングリコールモノメチルエーテル、220gの2, 3-ジメチルフェノールおよび202gの2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾールを添加した。次いで加熱された。約40°Cで、20mLのHC1が添加された。約60°Cで残りのHC1(104mL)が添加された。バッチは加熱され、還流され、5時間の間還流下で保たれた。次いで、反応溶液はゆっくり20Lの脱塩水に入れられ沈殿を生じさせた。次いで、沈殿がフィルター上に集められ、脱塩水で洗浄され、再度、13Lの脱塩水に少なくとも1時間浸されることによって洗浄された。フィルター上で回収後、生成物は2つの大きなガラストレイに移され、空気乾燥された。最終的な乾燥が、50-70°Cの真空オーブンを用いて真空下で行われた。重量平均分子量1700および数平均分子量930ダルトンである灰白色粉体が368g得られた。

【0055】実施例2 2, 3-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール樹脂の合成(前処理なし)。

スターラ、ヒータ、温度計および還流凝縮器を備えた1Lの三首丸底フラスコに620mLの2-プロピレングリコールモノメチルエーテル、73.3gの2, 3-ジメチルフェノール、36.7gの2, 5-ジメチルフェノールおよび103.4gの2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾールを添加した。混合物が加熱され、還流下、60mLの濃塩酸が、数回に分けて、40~60°Cの間の温度で添加された。反応溶液は還流下約

2時間加熱され、次いで、10Lの脱塩水に入れられ沈殿を生じさせた。生成物は沪過で集められ、脱塩水に浸され、再度回収され、75°Cで真空乾燥された。重量平均分子量約1700、0.24Nの水性テトラメチルアンモニウム現像液(Shipley Company MF701 Developer)中の溶解速度約440オングストローム/秒である樹脂が約187g得られた。

【0056】実施例3 2,3-ジメチルフェノール、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジルアルコール樹脂の合成(前処理なし)。

スターラ、ヒータ、温度計および還流凝縮器を備えた0.5Lの三首丸底フラスコに300mLの2-プロピレンギリコールモノメチルエーテル、73.3gの2,3-ジメチルフェノール、50.5gの2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾールおよび13.3gの4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジルアルコールを添加した。混合物が加熱され、還流下、48mLの濃塩酸が、数回に分けて、40~60°Cの間の温度で添加された。反応溶液は還流下約2時間加熱され、次いで、5Lの脱塩水に入れられ沈殿を生じさせた。生成物は沪過で集められ、脱塩水に浸され、再度回収され、75°Cで真空乾燥された。重量平均分子量約1050、0.24Nの水性テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液(Shipley Company MF701 Developer)中の溶解速度約4080オングストローム/秒である樹脂が約115.5g得られた。

【0057】実施例4 热前処理(酸は使用せず)。

スターラ、ヒータ、温度計および還流凝縮器を備えた1Lの三首丸底フラスコに600mLの2-プロピレンギリコールモノメチルエーテル、104.7gの2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール、74.2gの2,3-ジメチルフェノールおよび33.0gの2,5-ジメチルフェノールを添加した。混合物は加熱され、還流下で約30分間保たれ、次いで、アイスウォーター-バスで53°Cに冷却された。次いで、混合物に60mLの濃塩酸が添加された。混合物は加熱され、還流下約2.5時間保たれ、10Lの脱塩水に入れられ沈殿を生じさせた。生成物は沪過で集められ、脱塩水に浸され、再度回収され、75°Cで真空乾燥された。重量平均分子量約1917、0.24Nの水性テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液(Shipley Company MF701 Developer)中の溶解速度約245オングストローム/秒である樹脂が約189.3g得られた。

【0058】実施例5 前処理あり

スターラ、ヒータ、温度計および還流凝縮器を備えた1Lの三首丸底フラスコに300mLの2-プロピレン

リコールモノメチルエーテル、104.7gの2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾールおよび10mLの濃塩酸を添加した。混合物は加熱され、還流下で約20分間保たれ、次いで、アイスウォーター-バスで周囲温度に冷却された。次いで、反応器に300mLの2-プロピレンギリコールモノメチルエーテル、74.2gの2,3-ジメチルフェノール、33.0gの2,5-ジメチルフェノールおよび50mLの濃塩酸が添加された。反応混合物は還流下、約2.5時間加熱され、次いで、10Lの脱塩水に入れられ沈殿を生じさせた。生成物は沪過で集められ、脱塩水に浸され、再度回収され、65°Cで真空乾燥された。重量平均分子量約1955、0.24N水性のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液(Shipley Company MF701 Developer)中の溶解速度約32オングストローム/秒である樹脂が約190.6g得られた。

【0059】実施例6 前処理あり

樹脂は、前処理工程の間により高い濃度で酸が存在したことなどを除き、上述の実施例5と同じ方法で合成された。

104.7gの2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾールおよび30mLの濃塩酸が加熱され、還流下で約20分間保たれた。反応溶液が冷却された後、300mLの2-プロピレンギリコールモノメチルエーテル、74.2gの2,3-ジメチルフェノール、33.0gの2,5-ジメチルフェノールおよび30mLの濃塩酸を含む溶液が添加され、再度、混合物は加熱され、還流された。反応終了後、乾燥され、重量平均分子量約1954、示差走査熱量計によるガラス転移温度95

30°C、0.24Nの水性テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液(Shipley Company MF701 Developer)中の溶解速度約14オングストローム/秒である樹脂が約187g得られた。

【0060】実施例7 前処理あり

スターラ、ヒータ、温度計および還流凝縮器を備えた1Lの三首丸底フラスコに250mLの2-プロピレンギリコールモノメチルエーテル、60.55gの2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾールおよび25mLの濃塩酸を含む溶液を添加した。混合物は加熱され、還流され、還流下で20分間保たれ、次いで、アイスウォーター-バスで周囲温度に冷却された。次いで、反応器に240mLの2-プロピレンギリコールモノメチルエーテル、87.96gの2,3-ジメチルフェノール、16.42gの4-ヒドロキシメチル-2,6-ジメチルフェノールおよび25mLの濃塩酸が添加された。反応混合物は還流下、2時間加熱され、次いで、9Lの脱塩水に入れられ沈殿を生じさせた。生成物がフィルター上に集められた後、洗浄され、6Lの脱塩水中に浸され、真空下、50°Cで乾燥され、約144.1gの樹脂が得られた。得られた樹脂は、重量平均分子量約1

50

116、O. 24 Nの水性テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液 (Shipley Company MF 701 Developer) 中での溶解速度約2056オングストローム/秒、ガラス転移温度43°Cを有することが認められた。

【0061】実施例8-13 溶液安定性試験

溶液安定性試験は、2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール(DMPC)前処理工程が改良された溶液安定性を有する樹脂を生じさせることを示す。これは、低級アルコールおよびエチルラクテート、アニソールおよびアミルアセテートのような溶媒中で最も明白である。次の実施例は、上述の比較例に対して改良された樹脂の樹脂溶液安定性を示す。これらの試験は、エチルラクテート中に40重量%で樹脂を溶解し、それが周囲温度に静置された場合の溶液の濁りまたは沈殿をモニターすることによって行われた。

【0062】

	試験樹脂	濁り/沈殿の開始
実施例8	実施例1の樹脂	<3日
実施例9	実施例2の樹脂	<50日
実施例10	実施例3の樹脂	<50日
実施例11	実施例4の樹脂	<30日
実施例12	実施例5の樹脂	>240日
実施例13	実施例6の樹脂	>240日

【0063】実施例14-15 PACでエステル化された芳香族ノボラック樹脂を含む、芳香族ノボラック樹脂の調製。

実施例14 m-クレゾール サリチルアルデヒド-ベンズアルデヒド樹脂
メカニカルスターラ、加熱マントル、還流凝縮器および窒素導入管を備えた2Lの三首丸底フラスコに194.8gのm-クレゾール、113.4gのベンズアルデヒド、89.5gのサリチルアルデヒド、1.0Lのエタノールおよび0.1Lの濃塩酸を添加した。混合物は加熱され、還流下で約24時間保たれた。反応混合物は添加漏斗に移され、ゆっくりと6Lの脱塩水に添加され、1時間浸され、再度、ブナーフィルター上に集められ、洗浄された。樹脂は部分的に空気乾燥され、バルクの水を除き、さらに真空下、65°C~68°Cで乾燥された。約158°Cのガラス転移温度、約1823ダルトンの重量平均分子量を有する粉体が約360.4g得られた。

【0064】実施例15 o-ナフトキノンジアジドエステル化芳香族樹脂

ウォーターバス、スターラおよび温度計を備えた1Lの三首丸底フラスコに700mLのアセトン、上述の実施例14に従って調製された、約560オングストローム/秒の溶解速度を有する樹脂100g、さらに16.32gの1, 2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-5-スルホニルクロライドを充填した。混合物は約30°Cに

暖められ、25mLのアセトン中に約7.74gのトリメチルアミンを含む塩基溶液が約15分間かけてゆっくりと添加された。次いで、反応混合物は約30°Cで2時間維持され、エステル化反応を完了させた。この後、過剰な塩基が塩酸で中和され、溶液は約7Lの脱塩水にゆっくりと添加され、生成物を沈殿させた。生成物は部分的な真空によってブナーフィルターを用いて集められ、水で洗浄され、3Lの水で再度スラリーとされた。再度、生成物は漏斗で回収され、水で洗浄され、フィルター上で部分的に空気乾燥された。最終的な乾燥は約40°C~50°Cで、真空下で達成された。約8.5%の1, 2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-5-スルホニル酸エステル基を含む、エステル化芳香族樹脂が約110g得られた。

【0065】実施例16 フォトレジストの製造およびリソグラフィック加工

以下に示すよう、2つのフォトレジスト組成物が製造され、それぞれ、レジスト1、レジスト2とした。レジスト1および2のそれぞれは、4, 4-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 5-トリメチルフェノール] (以下PACと呼ぶ)の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル混合エステルおよび実施例14の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルエステル (実施例14のPACと呼ぶ)の光活性混合物を含む。PAC混合物は示された樹脂と共に、エチルラクテート、メチルフェノールエーテルおよびアミルアセテートの溶媒混合物 (70:20:10) (以下、この混合物は「溶媒」と呼ばれる) 中に溶解された。レジスト1および2のそれぞれの全固形分濃度は22%に調節された。レジスト1および2の組成は以下の通りである:

【0066】

レジスト1	量
成分	
実施例5の樹脂	4.95g
実施例2の樹脂	1.24g
PAC	0.83g
実施例14のPACエステル	6.18g
溶媒	46.5g
レジスト2	量
成分	
実施例5の樹脂	3.09g
実施例7の樹脂	2.06g
PAC	5.15g
実施例14のPACエステル	0.69g
溶媒	38.74g

【0067】レジスト1および2のそれぞれは均一な溶液にされ、溶液は、0.2ミクロンのポアサイズを有するミクロフィルターを通して通された。各フォトレジストは、抗反射有機被覆がシリコンウェハーにオーバーコートさ

21

れた(1510オングストローム被覆)同じ基部の上にスピンコートされた。それぞれの樹脂層は、真空コンタクトホットプレートを用いて、90°Cで60秒間乾燥され、0.75μmの厚さを有するレジスト膜を形成した。次いで、各レジスト膜は、リデューシング投影露光装置(reducing projection exposure apparatus)(ASML 5500/200)を用いて、0.6の開口数で、0.75のパーシャルコヒーレンス(partial cohe*

表

	プロファイル	サイズ	解像度	DOF
レジスト1	クリーン	0.25μm	0.225μm	1.4μm
レジスト2	クリーン	0.25μm	0.23μm	1.1μm

22

*rence)で活性化放射光に露光され、110°Cで60秒間露光後ベークされ、0.26Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水性溶液で60秒間現像され、15秒間脱イオン水で洗浄され、次いでスピン乾燥された。レジスト1および2のそれぞれのリソグラフィックの結果は次の表に示される。これらの結果はラインとスペースの密度についてである。

【0068】

フロントページの続き

(71)出願人 596156668

455 Forest Street, Marlborough, MA 01752 U.S.A

(72)発明者 チャンーバイ・スー

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01772,
サウスボロ, デービス・ロード・7

(72)発明者 ハロルド・エフ・サンドフォード

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01450,
グロトン, ハイ・オークス・パス・15